

Patent Record View - KR2005010546A

[Record View Help](#) | [Close Record Viewer](#)[Add to Work File](#) | [Mark Record](#) | [Watch Record](#) | [Document Delivery](#) | [Translate](#) | [Citation Map](#) | [Highlight](#) | [Print](#)**Jump****To:** [Bibliography](#) | [Abstract](#) | [Classes/Indexing](#) | [Legal Status](#) | [Family](#) | [Description](#) | [Citations](#) | [Other](#) | [Hide Images Panel](#) | [Show Highlighting Panel](#)

KR2005010546A DIGITAL DOOR LOCK APPARATUS AND METHOD FOR CONTROLLING THE SAME USING PASSWORD ID AS WELL AS REMOTE CONTROL KEY

**Bibliography****DWPI Title**

Digital door lock apparatus and method for controlling the same using password id as well as remote control key

**Original Title**

DIGITAL DOOR LOCK APPARATUS AND METHOD FOR CONTROLLING THE SAME USING PASSWORD ID AS WELL AS REMOTE CONTROL KEY

**Assignee/Applicant**

Standardized: YEJI SYSTEM CO LTD

Original: YEJI SYSTEM CO. LTD.

**Inventor**

KO SUNG BUM

**Publication Date (Kind Code)**

2005-01-28 (A)

**Application Number / Date**

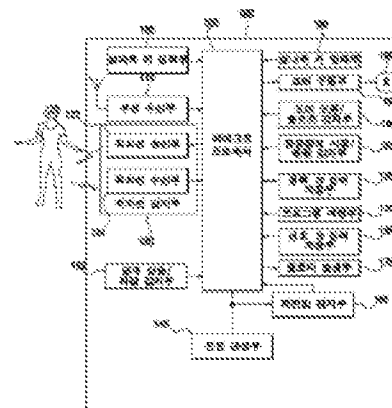
KR200349751A / 2003-07-21

**Priority Number / Date / Country**

KR200349751A / 2003-07-21 / KR

**Abstract****Abstract**

PURPOSE: A digital door lock apparatus and a method for controlling the same are provided to improve security by requiring password IDs(IDentifications) as well as a remote control key under a security mode when the remote control key or the password ID is lost.

**Images(1)**View in: [Single Row](#)[Scroll to view all images & click to enlarge](#)

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08G 18/48

(11) 공개번호 10-2004-0010546  
(43) 공개일자 2004년01월31일

(21) 출원번호 10-2003-7005572  
(22) 출원일자 2003년04월22일  
    변역문 제출일자 2003년04월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/043045  
(86) 국제출원출원일자 2001년10월22일

(87) 국제공개번호 WO 2002/34807  
(87) 국제공개일자 2002년05월02일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 스페인, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르, 필리핀, 슬로바키아, 오스트리아, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아,

AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소, 적도기네,

(30) 우선권주장 60/242,558 2000년10월23일 미국(US)

(71) 출원인 헌츠만 인터내셔널, 엘엘씨  
미국 84108 유타주 솔트레이크시티 헌츠만 웨이 500

(72) 발명자 쉐,장-장  
미국48307미시간주로체스터스노우이아울코트1652

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) MD I 예비중합체 기재의 고성능 실런트 제형

뛰어난 물리적 성질의 조합: 특히 높은 인장 강도, 높은 인열 저항성 및 높은 신도를 나타내는 실런트 및 코팅을 생성하기 위해 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)를 통상적인 폴리에테르 폴리올과 반응시킴으로써 형성되는 수분 경화성 예비중합체가 개시되어 있다. 수분 경화된 중합체에서 이러한 물리적 성질의 조합은 이른바 '저불포화도' 폴리에테르 폴리올의 예비중합체로부터 취득되는 것보다 뛰어나다. 수분 경화성 예비중합체는 저불포화도 폴리에테르 폴리올을 기재로 한 선행 기술의 예비중합체에 비하여 개선된 중합체 성질, 감소된 점도 및 낮은 원료 비용을 제공한다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 수분 경화성 1-성분 실런트로서 사용하기에 적합한 이소시아네이트 말단 우레탄 예비중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 예비중합체는 수분 경화 방법에 의해 코팅 및 접착제를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

### 배경기술

폴리우레탄 열경화성 탄성 실런트는 실런트 산업에서 가장 빠르게 성장하는 분야의 하나이다. 이러한 유형의 실런트에 대한 주요 적용 분야는 건축 및 자동차 산업에서 발견된다. 탄성 실런트는 건축에서 구조물의 가동 접합부를 밀봉하기 위해 특히 유용하다. 이러한 유형의 실런트는 경화 공정 동안에 임의로 발포될 수도 있다. 이들은 공기 침입 밀봉 발포체라 일컬어진다. 중요한 자동차 용도는 바람막이 실런트를 포함한다. 건축 산업에서, 폴리우레탄 엘라스토머는 실리콘 및 폴리실라이드와 함께 그들의 높은 탄성으로 인해 고 성능 실런트로서 분류된다. 이러한 탄성은 건축 패널들 사이에서 가동 접합부를 밀봉하는데 특히 중요하다. 탄성체는 압축(여름 동안 건축 패널이 팽창할 경우) 및 장력(겨울 동안 건축 패널이 수축할 경우)을 모두 견뎌야 한다. 따라서, 이러한 종류의 실런트 용도에서는 기계적 강도, 인열 저항성 및 높은 신도가 매우 중요하다.

주위 조건하에서 대기중 수분에 노출될 때 빨리 경화하는 액체 1 성분 실런트 전구체가 당 기술분야에 공지되어 있다. 이소시아네이트 말단 예비중합체 및 유사 예비중합체를 수분 경화성 실런트로서 사용하는 것이 또한 공지되어 있다. 이러한 유형의 실런트 전구체는 사용이 용이하다. 이들은 실런트 전구체(예비중합체) 적용 및 경화 조건에 따라 수분 경화 과정 동안에 임의로 발포될 수도 있다. 낮은 자유 이소시아네이트(-NCO) 함량을 가진 예비중합체는 더욱 빨리 수분 경화되는 경향이 있고 발포 정도를 더욱 쉽게 조절할 수 있다. 더 낮은 자유 -NCO 수준을 가진 예비중합체는 경화 시에 더 높은 탄성을 가진 중합체를 생성한다. 이것은 주요한 장점이다. 유감스럽게도, 예비중합체의 자유 -NCO 함량 및 그의 점도 사이에 절충이 존재한다. 자유 -NCO 함량이 낮을수록, 예비중합체의 점도는 높아진다. 예비중합체(25℃)의 점도가 약 30,000 cps 보다 상당히 높다면 가공이 매우 어려워진다. 본 발명의 목적은, 1-성분 실런트 전구체로서 사용하기에 적절하고, 25℃에서 30,000 cps 미만의 점도를 가진 수분 경화성 이소시아네이트 말단 우레탄 예비중합체를 제공하는데 있다.

경화된 실런트에서 탄성을 얻기 위하여, 예비중합체는 가요성 폴리올의 반응 생성물을 함유해야 한다. 가요성 폴리올은 경화된 실런트에서 연질 분절을 제공하며, 연질 분절은 주위 온도 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 탄성체에서 연질 분절 상의 유리 전이 온도는 약 -20℃ 이하이고, 따라서 경화된 실런트는 보통의 사용동안 접하기 쉬운 가장 낮은 온도에서도 그의 탄성 성질을 유지한다. 수분 경화성 실런트 예비중합체를 제조하는데 사용하기에 바람직한 가요성 폴리올은 폴리에테르 유형 폴리올이다. 폴리에테르 폴리올은 비교적 저렴하고 가수분해에 대해 높은 저항성을 갖는다. 경화된 실런트에서 충분히 낮은 유리 전이 온도를 가진 연질 분절을 생성하기 위해서는, 전형적으로 약 500 이상의 비교적 높은 당량의 폴리에테르 폴리올이 요구된다. 일반적으로, 폴리에테르 폴리올의 당량이 높을수록, 경화된 실런트 탄성체에서 연질 분절의 유리 전이 온도가 낮아진다. 탄성체에서 가요성 연질 분절로서 사용하기에 적합한 폴리에테르 폴리올은 전형적으로 분자당 약 2 내지 약 5개 말단 히드록실기를 갖는다. 이것은 폴리올의 공칭(nominal) 관능기이다. 약 2000 내지 약 6000의 수 평균 분자량을 가진 3-관능성 가요성 폴리에테르 폴리올(트리올)이, 실런트 용도를 위한 1 성분 수분 경화성 예비중합체의 제조에서 사용되는 일반적으로 우세한 폴리올이다.

전형적으로 실런트 전구체로서의 수분 경화성 이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조하는데 사용되는 고분자량 가요성 폴리올은 거의 변함없이 프로필렌 옥사이드의 중합체이다. 프로필렌 옥사이드는, 그의 낮은 비용 및 다양한 이 용성으로 인해, 이러한 폴리올을 제조하는데 사용되는 바람직한 단량체이다. 프로필렌 옥사이드의 중합체는 전형적으로 매우 낮은 유리 전이 온도를 갖는다. 때때로, 프로필렌 옥사이드는 통상 폴리올의 히드록실 말단에서 '캡(cap)'으로서 비교적 소량의 에틸렌 옥사이드와 공중합된다. 프로필렌 옥사이드로부터 폴리에테르 폴리올의 제조는 선행 기술에서 충분히 설명되어 있다. 가장 편리하게는, 이러한 폴리올은 KOH와 같은 염기 촉매의 존재하에 글리세롤 또는 트리메틸올 프로판과 같은 다관능성 개시제 상에서 프로필렌 옥사이드 (및 임의로 에틸렌 옥사이드)의 염기 촉매하

중부가반응에 의해 형성된다. 폴리올의 공정 관능성은 개시제의 관능성이다. 따라서, 글리세롤의 프로폭시화는 공정 트리올을 제공한다. 프로필렌 옥사이드를 기초로 한 고분자량 폴리올의 통상적인 합성에서 가장 알려진 문제점은, 소량의 말단 불포화 모노-올이 동시에 생성되는 것이다. 통상적인 제조 방법에서, 최종 폴리에테르 폴리올에서의 불포화 모노-올 불순물의 상대 농도는 프로폭시화 정도, 다시 말해서 폴리올의 히드록실 당량에 따라 증가한다. 통상적인 폴리에테르 폴리올에서 모노-올 불순물의 결과로서, 이러한 폴리올의 실제 관능성 (수 평균)이 명목상의 관능성보다 훨씬 더 낮아진다. 예를들면, 약 2000의 히드록실 당량을 가진 공정 트리올은 1.5 이하의 수 평균 관능성을 갖는다. 더욱 높은 당량에서 실제 관능성이 상당히 감소한다. 물론, 최종 폴리올은 예상한 폴리에테르 트리올과 알릴 말단 불포화된 폴리에테르 모노-올의 상당량의 모노올 함량을 가진 혼합물이다. 폴리에테르 폴리올은 전형적으로, 그것의 단일 관능성 중으로 인해, 말단 불포화 정도를 특징으로 한다. 폴리에테르 폴리올에서의 불포화도는 통상 제조 부산물인 모노-올로 인하여 meq/g의 말단 불포화도로서 표현된다. 통상적인 KOH 촉매화 방법에 의해 형성되는 2000 당량의 공정 트리올의 경우, 불포화도는 전형적으로 약 0.07 내지 0.08 meq/g이다.

폴리우레탄 탄성체 제형 중에 모노-올이 존재하면, 모노-올의 사슬 정지 효과에 의해 생기는 탄성체 망상의 많은 결함으로 인하여, 최적 미만의 물리적 성질을 가진 중합체가 생성되는 것으로 보통 예상된다. 사실상, 가장 많이 손상되는 탄성체의 성질은 인장 강도, 인열 저항성 및 극한 신도인 것으로 예상된다. 부분적으로, 이러한 직관적인 예상의 결과로, 상당히 감소된 불포화도 수준을 가진 다수의 특수한 가요성(고당량) 폴리에테르 폴리올이 최근 시판되고 있다. 이제 0.01 meq/g 미만의 불포화도 수준이 일상적으로 달성된다. 이러한 저불포화도 폴리에테르 폴리올은 통상적인 촉매를 사용하여 만들어진다. 촉매 및 제조 방법은 일반적으로 통상적이 아닌 폴리에테르 폴리올에 대해서 보다 더 복잡하다. 그 결과, 저불포화도 가요성 폴리에테르 폴리올 생성물이 통상적인 가요성 폴리에테르 폴리올 (예를들어 KOH 촉매에 의해 형성됨)에 비하여 더욱 값비싸고 이용성이 더욱 제한되는 경향이 있다. 비교적 높은 비용의 결과로서, 이들 특정 저불포화도 폴리올은 적소 응용에서 사용하기 위해 목표가 되었다. 고성능 폴리우레탄 실런트가 이러한 목표 응용 중의 하나이다. 다음의 미국 특허들은 특정한 저불포화도 폴리에테르 폴리올을 기초로 한 1 성분 수분 경화성 실런트 제형을 언급하고 있다: 미국 특허 5,696,221호; 5,695,778호; 5,849,944호; 5,728,745호; 5,670,601호; 5,677,413호; 5,792,829호; 및 5,563,221호.

본 발명의 목적은, 특정한 저불포화도 폴리에테르 폴리올을 사용하는 선행 기술에서 수득되는 것에 비해 뛰어난 실런트 성질을 제공하는, 통상적인 가요성 폴리에테르 폴리올을 기초로 한 수분 경화성 실런트 예비중합체 제형을 개발하는 데 있다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 수분 경화성 1 성분 실런트 전구체로서 사용하기에 적절한 우레탄 예비중합체 조성물에 관한 것으로서, 상기 예비중합체는

A) i) 약 40 내지 100 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

ii) 임의로 약 55 중량% 이하의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

iii) 임의로 약 2 중량% 이하의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 0 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의, 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보디이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 중, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 중의 3- 또는 높은 관능성 올리고머으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 성분

을 포함하고, 상기 i 내지 iv의 조합된 중량이 100% 이하로 첨가되고, 기본 이소시아네이트 조성물의 수 평균 이소시아네이트기 관능성이 약 2.00 내지 약 2.03인, 기본 이소시아네이트 조성물;

B) i) 약 1200 내지 약 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 중의 농도, 및 22 내지 약 40 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 약 60 내지 약 90 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 트리올,

ii) 약 1200 내지 약 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.04 meq/g 이상의 말단 불포화 중의 농도, 및 약 5 내지 약 25 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 약 10 내지 약 25 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 트리올 또는 테트롤, 및

iii) 약 500 내지 약 1200 미만의 수 평균 히드록실 당량, 0.015 meq/g 이상의 말단 불포화 중의 농도 및 0 내지 약 10 %의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 약 5 내지 약 15 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥

시프로필렌 공칭 디올

을 포함하고, 폴리에테르 폴리올 성분 i 내지 iii의 총량이 100% 이하로 첨가되는 폴리에테르 폴리올의 조합; 및

C) 임의로, 전체 우레탄 예비중합체 조성물 [A+B+C]의 15 중량% 미만의 양의 불활성 및 실질적으로 비-휘발성 희석제의 반응 생성물을 포함하고, 상기 우레탄 예비중합체 조성물은 추가적으로 25℃에서 액체이고, 약 5 내지 약 12 %의 자유 이소시아네이트(-NCO)기의 최종 농도 및 25℃에서 15,000cps 미만의 점도를 가짐을 특징으로 한다.

본 발명의 예비중합체는 주위 온도에서 저장 안정성 액체이고, 실질적으로 기포가 없는 실런트 탄성체, 코팅 및 접착제를 형성하기 위하여 주위 온도에서 대기중 수분의 존재하에 경화될 수 있는 1-성분 시스템으로서 직접 사용될 수 있다. 임의로, 사용 시점에서 자유 -NCO 함량을 더욱 감소시키기 위하여, 본 발명의 예비중합체를 폴리올과 더욱 반응시킬 수도 있다. 임의로, 감소된 자유 -NCO 함량을 가진 본 발명의 예비중합체 또는 그의 유도체를 아미노- 또는 히드록시 관능성 트리알콕시실란과 같은 수분 가교성 이소시아네이트-반응 실란으로 완전히 또는 부분적으로 캡핑할 수도 있다. 본 발명의 예비중합체는 유도된 수분 경화 중합체에서 비교적 낮은 점도 및 기계적 성질의 개선된 조합으로 인하여 개선된 가공성을 제공한다. 본 발명의 예비중합체는 통상적인 폴리에테르 폴리올로부터 제조되고, 비정상적으로 낮은 수준의 말단 불포화도(모노-올 함량)를 가진 특정한 폴리에테르 폴리올을 사용하는 것을 필요로 하지 않는다.

#### 발명을 수행하기 위한 최선의 양태

MDI-기재 이소시아네이트 말단 1-성분 수분 경화성 예비중합체를 위한 일반적인 제형이 제공된다. 전구체는 통상적인 폴리옥시프로필렌 기재 가요성 폴리에테르 폴리올로부터 유래된 우레탄 예비중합체이다. 폴리에테르 폴리올은 유도된 탄성체 중 연질 분질의 공급원이다. 본 발명의 예비중합체로부터 만들어진 경화된 탄성체는, 폴리에테르 폴리올을 기재로 한 특정한 저불포화도 폴리옥시프로필렌으로부터 수득된 것에 비해 일반적으로 뛰어난 인장 성질, 인열 성질 및 신장 성질을 나타낸다. 본 발명에 따른 예비중합체는 기존의 열경화 실런트 응용에서 효과적인 가공을 위해 충분히 낮은 점도를 갖는다.

본 발명의 예비중합체는 일정한 기본 MDI 제형을 가요성 폴리에테르 폴리올의 특정한 조합과 반응시킴으로써 제조된다. 예비중합체는 소량의 불활성이고 필수적으로 비-휘발성인 희석제를 함유할 수도 있다. 폴리에테르 폴리올은 프로필렌 옥사이드를 주로 기본으로 하고, 염기 촉매의 존재하에서 저 분자량 개시제 상에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드를 중합시키는 것을 수반하는 통상적인 방법에 의해 제조된다. 수산화칼륨(KOH)은 통상적인 폴리에테르 폴리올의 형성을 위해 바람직한 염기 촉매이다. 특정 저불포화도 폴리에테르 폴리올은 사용되지 않는다. 본 발명의 예비중합체를 제조하는데 사용되는 가요성 폴리에테르 폴리올은 주로 공칭 디올이다. 가요성 폴리에테르 폴리올은 500 이상, 바람직하게는 1000 이상의 최소 히드록실 당량을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 폴리올은 경화된 탄성체의 가요성(탄성)에 기여한다.

본 발명의 MDI 기본 예비중합체는 약 5 내지 약 12 중량%, 바람직하게는 약 7 내지 약 11 %, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 10 % 범위의 최종 자유 이소시아네이트(-NCO) 농도를 가짐을 특징으로 한다. 이상적인 값은 8 %이다. 이러한 예비중합체는, 이들이 일부 잔류 단량체 MDI 중을 함유한다는 점에서, 사실상 유사-예비중합체이다. 예비중합체는 25℃에서 약 30,000cps 미만, 바람직하게는 약 10,000cps 미만, 더욱 바람직하게는 약 5000cps 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 4000cps 미만, 가장 바람직하게는 약 3000cps 미만, 이상적으로 약 2500cps 미만의 점도를 가짐을 더욱 특징으로 한다. 예비중합체는 주위 온도(25℃)에서 액체이고, 고체를 형성하지 않은 채로 보관될 수 있다. 예비중합체는 25℃에서 적어도 1개월 동안, 바람직하게는 적어도 3개월 동안, 가장 바람직하게는 적어도 6개월동안 변색이나 혼탁이 일어나지 않은 채로 저장 안정성인 것이 바람직하다.

기본 MDI 조성물은 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체, 유도체, 및 임의로 소량의 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 계열의 고급 올리고머의 낮은 관능성 배합물이다. 기본 MDI 조성물 중의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성질체의 비율은 넓은 범위에서 변할 수 있다. 이것은 4,4'-MDI 및 2,4'-MDI의 상대 비율이 예비중합체로부터 궁극적으로 유래된 탄성체의 굽힘 모듈러스 (및 경도)에 대해 상당한 영향을 미친다는 점에서 중요하다. 굽힘 모듈러스(경도)는 최종 사용 용도에 일치되도록 조절되어야 한다. 더 높은 수준의 4,4'-MDI는 더욱 높은 모듈러스(경도)를 일으키는 반면, 더욱 높은 2,4'-MDI 수준은 더욱 유연한 (더 낮은 모듈러스) 탄성체를 생성한다. 기본 MDI 조성물은 2.00 내지 약 2.03, 바람직하게는 2.00 내지 2.02, 더욱 바람직하게는 2.00 초과 2.01 미만 범위의 수 평균 이소시아네이트(-NCO) 기 관능기를 특징으로 한다. 기본 MDI 조성물에서 관능성이 더욱 높으면 유도된 예비중합체의 점도가 더욱 높아진다. 기본 MDI는 바람직하게는 하기 나타난 상대 양으로 하기 성분들을 포함한다:

- i) 약 40 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 99 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,
- ii) 임의로, 약 55 중량% 이하, 바람직하게는 50 내지 0.01 중량%의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

iii) 임의로, 약 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량%의, 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보다이미드 계열된 디페닐메탄 디이소시아네이트 중, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 계열의 3- 또는 높은 관능기수의 올리고머로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 성분, 여기에서 상기 i 내지 iv의 전체량은 100 중량% 이하로 첨가된다.

기본 MDI 조성물의 임의 성분 iv에 대한 바람직한 종은 우레톤이민-카르보다이미드 계열된 디페닐메탄 디이소시아네이트 종이다. 기본 MDI 조성물에서 성분 iv로서 사용하기에 적절한, 특히 바람직한 우레톤이민-카르보다이미드 계열된 디페닐메탄 디이소시아네이트 종의 예는 루비네이트(RUBINATE)® 1680 이소시아네이트 (헨츠만 폴리우레탄스(Huntsman Polyurethanes)으로부터 통상적으로 입수가 가능함)이다. 루비네이트® 1680은 4,4'-MDI 기체의 부분 우레톤이민-카르보다이미드 계열된 변형체이다. 이러한 변형체는 25℃에서 액체이고, 수 평균 이소시아네이트 관능기수가 2.1 미만이고, 약 29.3 중량%의 자유 -NCO 함량을 갖는다.

덜 바람직하긴 하지만, 본 발명의 예비중합체 내로 MDI 이소시아네이트 이외의 이소시아네이트 종을 소량 혼입하는 것도 본 발명의 범위내에 있다. 조금이라도 존재한다면, 비-MDI 이소시아네이트는 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만의 기본 이소시아네이트 조성물을 포함해야 한다. 낮은 수준으로 예비중합체 조성물에 포함될 수도 있는 비-MDI 이소시아네이트의 비-제한적 예로서, 둘루엔 디이소시아네이트 이성질체의 하나 이상의 성분, 또는 하나 이상의 지방족 디 및(또는) 트리 이소시아네이트 종이 존재한다.

기본 MDI 조성물을 가요성 폴리에테르 폴리올의 특정한 조합과 반응시킨다. 가요성 폴리에테르 폴리올 조합은, i) 약 1200 내지 약 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도 및 약 22 내지 약 40 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 갖는, 약 60 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 70 내지 약 85 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 디올,

ii) 1200 내지 약 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.035 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 약 5 내지 약 25 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 갖는, 약 10 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 트리올 또는 테트롤,

iii) 500 내지 1200 미만의 수 평균 히드록실 당량, 0.015 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 0 내지 약 10 %의 말단 옥시에틸렌 함량을 갖는, 약 5 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 8 내지 약 12 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 디올을 포함하고, 상기 i 내지 iii의 총 중량은 100 중량% 이하로 첨가된다. 바람직하게는, 폴리올 성분 i의 최소 수 평균 히드록실 당량은 1500 이상이다. 폴리올 i의 바람직한 최소 옥시에틸렌 함량은 25% 초과 35% 미만의 범위, 더욱 바람직하게는 26% 내지 30%의 범위이다.

바람직하게는, 폴리올 iii의 최소 수 평균 히드록실 당량은 800 이상, 더욱 바람직하게는 약 1000이다. 폴리올 iii의 최대 수 평균 히드록실 당량은 1100 미만이다. 폴리올 ii은 공칭 테트롤보다는 공칭 트리올이 바람직하다.

본 발명의 예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 가요성 폴리에테르 폴리올은 각각 프로필렌 옥사이드, 및 적절하다면 에틸렌 옥사이드를 적절한 개시제 중 위에 염기 촉매작용 반응시킴으로써 개별적으로 제조된다. 바람직한 개시제는 폴리올 i 및 iii을 위해서는 저 분자량 디올이고, 폴리올 ii를 위해서는 저 분자량 트리올이다. 각각의 폴리올에 대해 표시된 공칭 관능성이 얻어지는 한, 다른 유형의 활성 수소 함유 개시제, 예컨대 아민 또는 티올이 사용될 수도 있다. 적절한 이관능성 개시제의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 물, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부틴디올, 비스페놀-A, 헥산디올, 1,3-프로판디올, 펜탄디올, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 바람직한 디올 개시제는 탄소 원자 수가 2 내지 10인 지방족 디올이다. 적절한 트리올 개시제의 예는 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 1,3,6-헥산트리올, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 바람직한 트리올 개시제는 탄소 원자 수가 3 내지 10인 지방족 트리올이다. 공칭 폴리에테르 트리올을 제조하기 위해 특히 바람직한 개시제는 글리세롤이다.

프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 본 발명의 예비중합체에서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해 사용되는 바람직한 알킬렌 옥사이드이지만, 사용되는 가요성 폴리에테르 폴리올의 일부 또는 전부 내에 다른 알킬렌 옥사이드를 소량 포함시키는 것도 덜 바람직하더라도 본 발명의 범위내이다. 추가의 알킬렌 옥사이드가 조금이라도 사용될 경우, 이들이 10 중량% 미만의 폴리에테르 폴리올을 일괄적으로 포함하는 것이 바람직하다. 가요성 폴리에테르 폴리올의 제조에 포함될 수도 있는 추가의 알킬렌 옥사이드의 예는 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피할로히드린, 예컨대 에피클로로히드린 및 에피프로모히드린, 이소시아네이트 반응기를 갖지 않는 5 내지 20개 탄소 원자의 에폭시드화 알파 올레핀, 이들의 혼합물 등이다.

폴리올 i 및 ii는 옥시에틸렌 말단 (캡형성) 폴리올이다. 폴리올 iii는 임의로 옥시에틸렌 캡을 함유하지만, 더욱 바람직하게는 캡형성된 옥시에틸렌이 아니다. 가요성 폴리올의 제조에서 사용되는 에틸렌 옥사이드의 전부가 옥시에틸렌 말단의 형성에서 사용되는 것이 바람직하긴 하지만, 주 사슬 내에 소량의 에틸렌 옥사이드를 포함하는 것도 본 발명의 범위내이다. 에틸렌 옥사이드가 주 사슬에서 랜덤하게 또는 블록으로서 혼입될 수도 있다. 주 사슬에서 에틸렌 옥사이드의 수준 (옥시에틸렌 말단에서 사용되는 것 제외)은 각각의 폴리올의 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5 % 이하인 것이 바람직하다.

폴리올의 제조에서 말단 불포화를 방지하거나 제거하기 위해 비정상적인 수단을 사용하는 것이 필요하지 않으며, 이것은 사실상 본 발명의 실행에서 바람직하지 않다. 본 발명의 실행에서 사용되는 폴리올은 새롭고 더욱 특정한 저-불포화도 폴리에테르 폴리올과 구별하기 위하여 '통상적'인 것으로 설명될 수 있다. 후자는 사용된 3종의 가요성 폴리에테르 폴리올 구조의 각각에 대해, 상기 규정된 수준 미만의 말단 불포화도의 수준을 가진 것을 특징으로 한다.

폴리올-i로서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리올의 예는 헨츠만 폴리우레탄으로부터 통상적으로 입수가 가능한 제폴(JEFFOL)® PPG-3709 폴리올이다. 이러한 폴리올은 1870의 히드록실 당량을 가진 공칭 디올이고, 27 중량%의 옥시에틸렌 말단을 함유한다. 폴리올의 주 사슬은 디프로필렌 글리콜의 옥시프로필화로부터 유래된다. KOH 촉매작용을 사용하여 생성되는 이러한 통상적인 폴리에테르 폴리올은 0.03 내지 0.065 meq/g 범위의 말단 불포화도를 갖는다.

폴리올-ii로서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리올의 예는 헨츠만 폴리우레탄으로부터 통상적으로 입수가 가능한 제폴® G-31-36 폴리올이다. 이러한 폴리올은 10중량% 옥시에틸렌 말단 및 주 사슬에 혼입된 추가의 5중량% 옥시에틸렌을 가진 옥시프로필화 글리세롤이다. 통상적인 KOH 촉매작용에 의해 생성되는 폴리올은 0.038 내지 0.058 meq/g 범위의 말단 불포화도 수준 및 1560의 히드록실 당량을 갖는다. 이러한 폴리올은 공칭 트리올이다.

본 발명에서 폴리올-iii로서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리올의 예는 헨츠만 폴리우레탄으로부터 통상적으로 입수가 가능한 제폴® PPG-2000 폴리올이다. 이러한 폴리올은 1000의 히드록실 당량을 갖고 옥시에틸렌 캡을 갖지 않는다. 폴리올은 0.04 meq/g의 말단 불포화도를 가진 통상적인 KOH 촉매작용에 의해 생성된 폴리옥시프로필렌 공칭 디올이다.

덜 바람직하긴 하지만, 폴리올 i, ii 또는 iii와는 상이한 다른 폴리올의 소량을 본 발명의 예비중합체내에 혼입하는 것도 본 발명의 범위내이다. 추가의 폴리올이 사용될 때, 전체 예비중합체 조성물의 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 1 중량% 미만, 이상적으로 0.1 중량% 미만으로 포함되는 것이 매우 바람직하다. 본 발명의 예비중합체 내에 혼입될 수 있는 추가의 폴리올의 비-제한적 예는 폴리에스테르 폴리올; 및 트리프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜과 같은 저분자량 글리콜이다.

본 발명의 예비중합체는 임의로 불활성 및 실질적으로 비-휘발성 희석제를 전체 예비중합체 조성물 (희석제 포함)의 15 중량% 미만의 양으로 함유할 수도 있다. 희석제는 임의의 성분이지만, 그의 사용이 일반적으로 바람직하다. 희석제는 예비중합체의 점도를 감소시키는 것을 돕고 액체 저장 안정성을 개선시킨다. '불활성'이란, 희석제가 80℃ 이하의 온도에서 이소시아네이트 기에 대해 반응성인 화학 기를 갖지 않는다는 것을 의미한다. 희석제는 예를 들어 존재하는 이소시아네이트와 반응하는 물, 알콜, 아민, 카르복실산 등과 같은 활성 수소 중을 갖지 않는다. 희석제는 예비중합체와 혼화성인 액체이고, 목적하는 사용 수준에서 가장 바람직하게는 25℃에서 희석되지 않은 예비중합체의 점도보다 더 낮은 점도를 갖는다. '실질적으로 비-휘발성'이란, 희석제가 대기압에서 150℃를 초과하는 비점, 바람직하게는 대기압에서 200℃ 이상의 비점을 갖는 것을 의미한다. 가장 바람직하게 사용되는 희석제는 대기압에서 93℃ 이상의 인화점(개방식 방법에 의해 결정됨)을 갖는 것이다. 적절한 희석제의 예는 프로필렌 카르보네이트와 같은 고리형 알킬렌 카르보네이트; 디에틸 카르보네이트와 같은 단순 디알킬 카르보네이트; N-메틸 피롤리딘은, N,N-디메틸 아세트아미드 및 N,N-디메틸 포름아미드와 같은 불활성 3차 아미드; 부틸 올레에이트, 트리테실 스테아레이트, 옥틸 라우레이트, 헥실 올레에이트, 시클로헥실 2-에틸헥사노에이트, 옥타데실 2-에틸헥사노에이트, 트리프로필렌 글리콜 디올레에이트, 트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트), 디이소옥틸 프탈레이트, 이들의 혼합물 등과 같은 액체 지방산 에스테르; 아마씨유, 대두유, 예폭시드화 아마씨유, 예폭시드화 대두유, 땅콩유, 평지씨유, 잇꽃유, 이들의 혼합물 등과 같은 액체 트리글리세리드; 및 방향족, 지방족, 및 방향지방족 탄화수소 가공유와 같은 탄화수소 유를 포함한다. 이들과 다른 적절한 희석제의 혼합물을 사용할 수도 있다. 가장 바람직한 액체 희석제는 프로필렌 카르보네이트이다. 예비중합체에서 불활성 희석제의 더욱 바람직한 수준은 전체 예비중합체 조성물(희석제 포함)의 10 중량%이다.

본 발명의 예비중합체는, 이소시아네이트 말단 우레탄 중을 형성하기 위해 폴리올 종이 바람직하게는 약 80 % 이상 반응되거나 더욱 바람직하게는 100 % 반응되는 우레탄 예비중합체이다. 예비중합체를 제조하기 위한 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 상기 제공된 규정과 일치하는 예비중합체 조성물을 제공하고 상기 기재된 성분들로부터 예비중합체를 제조하기 위해 적절한 방법은 본 발명의 예비중합체 조성물을 제조하기 위해 허용가능한 수단이다. 전형적으



로, 기본 이소시아네이트 조성물을 불활성 대기하에서 존재하는 MDI 이성질체의 용점 보다 높은 온도에서 배합한다. 이어서, 기본 이소시아네이트를 불활성 대기하에 교반하면서, 폴리올을 개별적으로 또는 혼합물로서 기본 이소시아네이트에 첨가한다. 폴리올이 개별적으로 첨가된다면, 이들은 어떠한 순서로도 첨가될 수도 있다. 폴리올 첨가 속도는 반응의 발열이 포함되도록 하는 정도이다. 이상적으로, 폴리올과 기본 이소시아네이트의 반응에 기인한 발열은 반응 온도가 100℃ 미만, 바람직하게는 90℃ 미만으로 유지되도록 조절되어야 한다. 이것은 전형적으로 반응 혼합물을 교반하면서 1 내지 3시간의 기간에 걸쳐 일정한 속도로 폴리올을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 반응 혼합물이 다량이라면, 적절한 반응 온도를 유지하기 위하여 반응기의 외부 냉각이 필요할 수도 있다. 폴리올의 첨가가 완료된 후에, 계속 교반하면서 반응을 전형적으로 70 내지 80℃의 가열 온도에서 추가로 1 내지 3시간동안 가열한다. 이것은 이소시아네이트 말단 우레탄 중을 형성하기 위하여 폴리올이 이소시아네이트와 충분히 반응하도록 하기 위해 수행된다. 이어서, 예비중합체를 주위 온도로 냉각하고, 건조 공기 또는 건조 질소와 같은 불활성 대기 하에서 보관한다. 임의로, 예비중합체를 50℃와 같은 낮은 온도에서 12 시간과 같은 긴 가열 시간동안 제조할 수도 있다. 본 발명의 예비중합체를 제조하기 위해 바람직한 방법에서, 폴리올들을 예비-배합하고 기본 MDI 이소시아네이트에 함께 첨가한다. 그러나, 기본 MDI 이소시아네이트의 일부와 폴리올을 반응시킨 다음, 잔류 MDI 이소시아네이트 중을 배합에 의해 도입하는 것도 본 발명의 범위내이다. 예를 들면, 폴리올을 MDI 이성질체의 혼합물과 반응시켜 중간 예비중합체를 형성한 다음, 예비중합 반응이 완결되고 중간 예비중합체가 냉각된 후에 우레탄이민-카르보디이미드 개질 MDI (MDI 성분 iv 로서)의 적절한 양에 배합하는 것이 적절하다. 또한, 덜 바람직하긴 하지만, 각각의 폴리올을 기본 MDI 이소시아네이트 조성물의 일부와 반응시킨 다음, 얻어지는 중간 예비중합체들을 배합하여 최종 예비중합체를 형성하는 것도 허용될 수 있다.

불활성 희석제가 사용된다면, 제조 과정의 어떠한 시점에서 도입할 수도 있다. 그것을 기본 MDI 이소시아네이트 혼합물 또는 그의 일부에 첨가할 수도 있거나, 폴리올 또는 그의 일부와 혼합할 수도 있거나, 폴리올 첨가 단계 동안 폴리올과 동시에 도입할 수도 있거나, 가열 단계 동안 첨가할 수도 있거나, 또는 폴리올과 이소시아네이트 간의 반응이 완결된 후에 예비중합체내에 도입할 수도 있다. 가장 마지막 방법이 통상 바람직하다.

3개의 주요 유형의 성분들(MDI 기본 이소시아네이트 조성물, 폴리올 조성물, 및 희석제가 사용된다면 불활성 희석제)의 상대량은, 예비중합체 조성물의 바람직한 최종 자유 -NCO 함량이 달성되는 정도의 비율로 조절된다. 본 발명에 따른 예비중합체는 5 % 내지 12 %, 바람직하게는 7 % 내지 11 %, 더욱 바람직하게는 8 % 내지 10 % 범위의 최종 자유 이소시아네이트(자유 -NCO) 농도를 갖는다. 본 발명에 따른 예비중합체 조성물은 낮은 자유 -NCO 농도를 생성하기 위해 예비중합체와 추가의 폴리올을 반응시킴으로써 최종 사용자에게 의해 더욱 개선될 수 있다. 종종, 최종 사용자는 약 0.5 중량% 내지 약 3.5 중량% 범위의 자유-NCO 수준을 달성하기 위하여 이러한 방식으로 예비중합체를 개선시키는 것을 원할 수도 있다. 특정한 적용에서, 예비중합체 또는 더욱 일반적으로 이러한 예비중합체의 개선된 유도체는 수분 가교성 실란기의 말단을 갖는다. 실란 캡형성은 예비중합체 위의 잔류 자유-NCO기를 이소시아네이트 반응성 단량체 실란, 예컨대 히드록시 또는 아미노 관능성 트리알콕시실란과 반응시킴으로써 달성된다. 얻어지는 트리알콕시실란 말단 수지를 수분의 존재하에서 경화시켜 실록산 가교를 가진 탄성체를 형성한다. 예비중합체의 낮은 점도는, 낮은 초기 점도가 개선된 예비중합체 및 그의 실란 관능성 유도체에서 더욱 낮은 점도로 변하기 때문에, 이러한 유형의 적용에서 특히 매력적이다. 유사하게, 예비중합체로부터 직접적으로 제조되는 탄성체에서 나타나는 유리한 물리적 성질은, 예비중합체의 실란 말단 유도체로부터 형성된 탄성체를 포함하여, 최종 사용자에게 의해 제조되는 것과 같은 유도된 (개선된) 예비중합체로부터 형성되는 탄성체에서 더욱 양호한 성질로 변환된다.

원한다면, 예비중합체 및 그의 개선된 유도체를 당 기술분야에 공지된 첨가제와 함께 사용할 수도 있다. 이러한 첨가제는 촉매, 충전제, 염료, 안료, 개면활성제, 난연제, 이들의 혼합물 등을 포함할 수도 있다. 경화를 촉진하기 위하여, 특정한 촉매가 수분 경화성 예비중합체에서 첨가제로서 제형되어왔다. 예비중합체의 안정성을 허용될 수 없을 정도로 손상시키지 않으면서 이러한 응용에서 일반적으로 효과적인 것으로 밝혀진 촉매는, 2,2'-디모르폴리노디에틸에테르(DMDEE) 및 2,2'-디메틸아미노디에틸에테르를 포함한다. 이러한 촉매들은 사용될 경우 전체 예비중합체 조성물에 대해 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 농도로 전형적으로 사용된다.

본 발명에 따른 이소시아네이트 관능성 예비중합체 조성물은 직접적으로 수분 경화되어 놀랍도록 매력적인 물리적 성질의 조합, 즉 특히 인장 강도, 인열 저항성 및 극한 신도의 조합을 가진 실런트 탄성체를 생성할 수 있다. 이소시아네이트 말단 예비중합체의 직접적 수분 경화에 의해 생성된 엘라스토머는 이소시아네이트-물 반응으로부터 형성되는 우레아 결합을 함유한다. 본 발명의 예비중합체로부터 직접적으로 또는 간접적으로 유도되는 탄성체에 의해 나타나는 성질들의 조합은, 특히 사용되는 폴리올이 모두 상당한 수준의 말단 불포화도를 가진 통상적인 폴리에테르 폴리올이라는 사실의 측면에서, 뜻밖의 놀라운 성질이다. 많은 경우에, 이러한 탄성체의 물리적 성질들은, 매우 뜻밖에도, 본 발명의 예비중합체에서 사용되는 폴리올에 비하여 훨씬 더 낮은 수준의 말단 불포화도를 가진 특정한 '저-불포화도' 가교성 폴리에테르 폴리올의 통상적으로 입수가능한 샘플로부터 만들어 진 예비중합체에서 수득되는 성질에 비해 훨씬 뛰어난 것으로 밝혀졌다. 또한, 본 발명에 따른 예비중합체는 놀랍게도 낮은 점도를 제공한다.

본 발명의 예비중합체 조성물의 장점은 하기 비-제한적 실시예에 의해 예증된다.



**실시예 1**

본 발명에 따른 예비중합체는 하기 나타내는 중량비의 하기 성분들로부터 형성된다:

제프올 ® PPG-3709: 44.14%

제프올 ® G 31-36: 12.26%

제프올 ® PPG-2000: 4.91%

루비네이트 ® 44: 25.82%

루비네이트 ® 1680: 2.87%

프로필렌 카르보네이트: 10.00%

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 깔때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크 내에 루비네이트 ® 44 이소시아네이트 및 루비네이트 ® 1680 이소시아네이트를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 이소시아네이트를 70℃까지 가열하였다. 폴리올 혼합물, 제프올 ® PPG-3709, 제프올 ® G-31-36, 제프올 ® PPG-2000을 첨가 깔때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80℃에서 추가로 60분 동안 반응시켰다. 180분이 끝나면 가열을 멈추었다. 온도가 60℃ 미만으로 냉각될 때 프로필렌 카르보네이트를 예비중합체 내에 첨가하고, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다.

얻어진 예비중합체의 점도를 25℃에서 브룩필드 점도계에 의해 측정하였다.

이러한 액체 예비중합체는 8 중량%의 최종 자유 -NCO 함량 및 25℃에서 1819 cps의 점도를 가졌다.

제프올 ® PPG-3709, 제프올 ® G 31-36 및 제프올 ® PPG-2000은 헨츠만 폴리우레탄으로부터 통상적으로 입수가능한 통상적인 가요성 폴리에테르 폴리올이다. 이들의 조성은 상기 정의된 바와 같다.

루비네이트 ® 44 이소시아네이트는 헨츠만 폴리우레탄으로부터 입수가능한 순수한 4,4'-MDI이다.

루비네이트 ® 1680 이소시아네이트는, 헨츠만 폴리우레탄으로부터 입수가능한, 29.3 %의 자유-NCO 함량 및 2.03 내지 2.10 미만의 -NCO 반응성을 가진 4,4'-MDI의 우레톤이민-카르보디이미드 개질 액체 변형체이다.

이러한 예비중합체는 비교적 높은 모듈러스(경도)를 가진 수분 경화된 탄성체의 제조를 위해 특히 적합하다.

**실시예 2**

본 발명에 따른 예비중합체는 하기 나타낸 중량비의 하기 성분들로부터 형성된다:

제프올 ® PPG-3709: 44.14%

제프올 ® G 31-36: 12.26%

제프올 ® PPG-2000: 4.91%

MI-50: 25.82%

루비네이트 ® 1680: 2.87%

프로필렌 카르보네이트: 10.00%

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 깔때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 탱크 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 MI-50 이소시아네이트 및 루비네이트 ⑤ 1680 이소시아네이트를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 이소시아네이트를 70℃까지 가열하였다. 폴리올 혼합물, 제프올 ⑤ PPG-3709, 제프올 ⑤ G-31-36, 제프올 ⑤ PPG-2000을 첨가 깔때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80℃에서 추가의 60분동안 반응시켰다. 180분이 끝나면 가열을 멈추었다. 온도가 60℃ 미만으로 냉각될 때 프로필렌 카르보네이트를 예비중합체 내에 첨가하고, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다.

얻어진 예비중합체의 점도를 25℃에서 브룩필드 점도계에 의해 측정하였다.

이러한 액체 예비중합체는 8 중량%의 최종 자유 -NCO 함량 및 25℃에서 1783 cps의 점도를 가졌다.

제프올 ⑤ PPG-3709, 제프올 ⑤ G 31-36 및 제프올 ⑤ PPG-2000은 헨츠만 폴리우레탄으로부터 통상적으로 입수가능한 통상적인 가요성 폴리메테르 폴리올이다. 이들의 조성은 상기 정의된 바와 같다.

MI-50은 헨츠만 폴리우레탄으로부터 입수가능한 4,4'-MDI와 2,4'-MDI의 1:1 w/w 혼합물이다.

루비네이트 ⑤ 1680은 헨츠만 폴리우레탄으로부터 입수가능한, 29.3%의 자유-NCO 함량 및 2.03 내지 2.10 미만의 -NCO 관능성을 가진 4,4'-MDI의 우레톤이민-카르보디이미드 개질 액체 변형체이다.

이러한 예비중합체는 비교적 낮은 모듈러스(경도) 및 예외적으로 높은 신도를 가진 수분 경화된 탄성체의 제조를 위해 특히 적합하다. 낮은 모듈러스 및 높은 신도의 탄성체를 위해 제형되는 이러한 예비중합체들의 장점은, 극한 물리적 성질을 최소로 희생시키면서 최종 생성물의 비용을 감소시키기 위하여, 배합자가 충전제, 가소화제 및 용매와 같은 더 많은 배합 종들을 첨가할 수 있다는 것이다.

#### 실시에 3 및 4

이 실시예들에서, 실시에 1 및 2로부터의 본 발명의 예비중합체로부터 수분 경화된 탄성체 필름 샘플을 제조하였다.

예비중합체를 깨끗한 유리 판에 도포함으로써 각각의 예비중합체로부터의 필름을 형성하였다. 필름 도포기(폴 앤. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Company))로 필름을 고르게 하였다. 필름을 대기중 수분 (50% 상대 습도)와 수 일 동안 반응시켰다. 열수 중에 필름을 침지시킴으로써 유리로부터 필름을 제거하였다. 이어서, 필름을 유리로부터 조심스럽게 잡아당겼다.

얇은 필름의 인장 강도 및 최대 신도를 ASTM D882-95에 따라 측정하였다. ASTM D624-91에 따라 인열 저항성을 측정하였다.

이들은 각각 필름 샘플 1 및 2이다. 이러한 필름의 주요 물리적 성질을 하기에 나타낸다:

	필름 샘플-1	필름 샘플-2
예비중합체 점도(cps)	1819	1783
인장 강도(psi)	1650	2500
신도(%)	1000	680
다이 C 인열(pli)	265	475

#### 실시에 5 및 6

이 실시예들에서, 실시에 1 및 2의 예비중합체를 하기 성분 및 방법에 따라 제프올 ⑤ PPG-3709 폴리올 및 제프올 ⑤ G 31-36 폴리올의 혼합물과 더욱 반응시킴으로써, 각각 실시에 1 및 2의 예비중합체로부터 2개의 개선했된 예비중합체의 세트를 형성하였다:

제프올 ⑤ PPG-3709 46.01 중량%

제프올 ⑤ G 31-36 11.51 중량%

## 실시에 1로부터의 예비중합체 42.48 %

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 깔때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 실시예 1로부터의 예비중합체를 넣음으로써 첫번째 개선된 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 70℃까지 가열하였다. 폴리올 혼합물, 제프올® PPG-3709 및 제프올® G-31-36을 첨가 깔때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80℃에서 추가의 180분 동안 반응시켰다. 300분이 끝나면 가열을 멈추었다.

실시에 5의 개선된 예비중합체는 2중량%의 최종 -NCO 함량 및 25℃에서 21,778 cps의 점도를 가졌다.

실시에 2의 예비중합체를 하기 성분 및 방법에 따라 제프올® PPG-3709 및 제프올® G 31-36의 혼합물과 반응 시킴으로써 두번째 개선된 예비중합체를 제조하였다:

제프올® PPG-3709 46.01 중량%

제프올® G 31-36 11.51 중량%

## 실시에 2로부터의 예비중합체 42.48 %

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 깔때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 실시예 2로부터의 예비중합체를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 70℃까지 가열하였다. 폴리올 혼합물, 제프올® PPG-3709 및 제프올® G-31-36을 첨가 깔때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80℃에서 추가의 180분 동안 반응시켰다. 300분이 끝나면 가열을 멈추었다.

실시에 6의 개선된 예비중합체는 2 중량%의 최종 -NCO 함량 및 25℃에서 18,946 cps의 점도를 가졌다.

## 실시에 7 및 8

이 실시예에서, 각각 실시예 5 및 6의 개선된 예비중합체로부터 2개의 수분 경화된 탄성체 필름 샘플을 형성하였다. 이러한 추가의 필름 샘플은 필름 샘플-3 및 필름 샘플-4로 표시된다. 이러한 추가의 필름 샘플의 주요 물리적 성질을 이하에 나타낸다. 상기 실시예 3 및 4에서와 동일한 시험 방법을 사용하였다.

	필름 샘플-3	필름 샘플-4
인장 강도 (psi)	1850 *	570 *
신도(%)	1400 *	1400 *
다이 C 인열 (pli)	72 *	78 *
* 샘플은 최대의 인스트론 신도 용량에 이르는 후에도 파열되지 않았다.		

## 실시에 9

이 실시예에서, 0.8 중량%의 최종 자유 -NCO 농도를 가진 또 다른 개선된 예비중합체를 제조하였다. 실시예 2의 예비중합체로부터 이러한 개선된 예비중합체를 제조하였다. 개선된 예비중합체는 25℃에서 35,100 cps의 최종 점도를 갖고, 하기 방법에 따라 제조되었다.

하기 성분 및 방법에 따라, 실시예 2의 예비중합체를 제프올® PPG-3709, 제프올® G 31-36 및 제프올® PPG-2000의 혼합물과 추가 반응시킴으로써 예비중합체를 제조하였다.

제프올® PPG-3709: 50.18 중량%

제프올 ⑥ G31-36: 4.37%

제프올 ⑥ PPG-2000: 6.07%

실시에 2로부터의 예비중합체: 29.38%

프로필렌 카르보네이트: 10.00%

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 깔때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 탱크 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 실시에 2로부터의 예비중합체를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 70℃ 까지 가열하였다. 폴리올 혼합물, 제프올 ⑥ PPG-3709, 제프올 ⑥ G-31-36, 제프올 ⑥ PPG-2000을 첨가 깔때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80℃에서 추가로 180분 동안 반응시켰다. 300분이 끝나면 가열을 멈추었다. 온도가 60℃ 미만으로 냉각될 때 프로필렌 카르보네이트를 예비중합체 내에 첨가하고, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다.

### 실시에 10

이 실시에에서, 하기 방법에 따라 실시에 9의 개선된 예비중합체로부터 수분 경화된 탄성체 필름의 샘플 (필름 샘플-5로 표시)을 제조하였다.

예비중합체를 깨끗한 유리 판에 도포함으로써 각각의 예비중합체로부터의 필름을 형성하였다. 필름 도포기(폴 앤. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Company))로 필름을 고르게 하였다. 필름을 대기중 수분 (50% 상대 습도)와 수 일 동안 반응시켰다. 열수 중에 필름을 침지시킴으로써 유리로부터 필름을 제거하였다. 이어서, 필름을 유리로부터 서서히 꺼내었다.

얇은 필름의 인장 강도 및 최대 신도를 ASTM D882-95에 따라 측정하였다. ASTM D 624-91에 따라 인열 저항성을 측정하였다.

이전의 필름 샘플에서 사용된 것과 동일한 시험 방법을 사용하여, 이 실시에에서 제조된 탄성체 필름의 주요 물리적 성질을 측정하였다. 성질을 하기에 나타낸다.

	필름 샘플-5
인장 강도 (psi)	6 *
신도(%)	1400 *
다이 C 인열 (pli)	28 *
* 샘플은 최대의 인스트론 신도 용량에 이르면 후에도 파열되지 않았다.	

### 실시에 11

이 실시에에서, 실시에 9의 예비중합체를 하기 성분 및 방법에 따라 실케스트(SILQUEST) ⑥ A-링크 15 (크롬프톤 코포레이션(Crompton Corporation))으로부터 입수가가능)와 추가 반응시킴으로써 실시에 9의 예비중합체로부터 추가의 개선된 예비중합체를 형성하였다.

실케스트 ⑥ A-링크 15: 3%

실시에 9로부터의 예비중합체: 97%

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 깔때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 탱크 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 실시에 9로부터의 예비중합체를 넣음으로써 개선된 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 60℃까지 가열하였다. 실케스트 ⑥ A-링크 15를 첨가 깔때기에 넣고, 온화하게 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 60℃에서 추가의 120분 동안 반응시켰다. 240분이 끝나면 가열을 멈추었다.

이 실시예의 개선된 예비중합체는 0 중량%의 최종-NCO 함량을 가졌다.

하기 방법에 따라 이 실시예의 개선된 예비중합체로부터, 필름 샘플-6으로 표시되는 수분 경화된 탄성체 필름의 샘플을 제조하였다.

금형의 바닥 위에서 테플론(TEFLON) ⑥ 으로 코팅된 알루미늄 금형에 예비중합체를 적용함으로써 예비중합체의 필름을 형성하였다. 필름을 대기 중 수분 (50% 상대 습도)과 수 일동안 반응시켰다. 대기중에서 48시간의 경화 후에 테플론 ⑥ 코팅을 가진 알루미늄 금형으로부터 필름을 제거하였다.

얇은 필름의 인장 강도 및 최대 신도를 ASTM D882-95에 따라 측정하였다. ASTM D624-91에 따라 인열 저항성을 측정하였다.

이전의 실시예에서 사용된 것과 동일한 시험 방법을 사용하여, 이 실시예에서 제조된 탄성체 필름의 주요 물리적 성질을 측정하였다. 성질을 하기에 나타낸다:

**필름 샘플-6**

인장강도(psi): 83

100% 신장에서의 인장강도: 31

200% 신장에서의 인장강도: 48

300% 신장에서의 인장강도: 62

신도(%): 415

다이 C 인열(pli): 27

**비교예 1 내지 10**

낮은 불포화도 가요성 폴리옥시프로필렌 기재 폴리에테르 폴리올의 시판 샘플로부터 비교용 폴리에테르 예비중합체를 제조하였다. 이러한 예비중합체들은 모두 1.7 중량%의 최종 자유 -NCO 농도를 가진 개선된 예비중합체였다. 이 비교 연구에서 사용되는 폴리에테르 폴리올은 0.01 meq/g 미만의 불포화도 수준을 가졌다. 이소시아네이트로서 순수한 MDI (바이엘 코포레이션으로부터의 모노루르 (MONOLUR) ⑥ M)와 일련의 상이한 폴리올 비율로 4,000MW 공칭 디올 및 6,000MW 공칭 트리올을 조합함으로써 예비중합체를 제조하였다. 이러한 낮은 불포화도 폴리옥시프로필렌 기재 폴리올은 아르코/리온델/바이엘(ARCO/Lyondell/Bayer)로부터 상표명 아클레임 (ACCLAIM)으로 입수되었다. 폴리올 분자량은 수 평균 분자량이다. 수분 경화된 탄성체 필름의 샘플을 각각의 예비중합체로부터 제조하였으며, 샘플의 주요 성질들을 시험하였다. 예비중합체 제형에서 트리올의 중량%의 함수로서, 비교 필름 샘플의 주요 물리적 성질을 하기 표에 요약한다:

트리올 (중량%)	경도 (쇼어 A)	100% 모듈러스(psi)	반발성 (%)	인장 강도 (psi)	다이 C 인열 (pli)	신도 (%)
0	30	50	55	43	26	490
1	30	49	54	48	25	660
3	30	46	57	82	27	1570
5	33	60	56	310	71	1370
7	35	68	65	425	81	1380
10	47	132	69	280	84	460
20	49	145	73	220	72	235
40	51	167	75	180	38	117
60	53	192	76	175	33	91
80	55	-	79	163	27	74

100	56	-	85	157	22	64
-----	----	---	----	-----	----	----

상기 표로부터의 결과는, 프리미엄 저불포화도 폴리올을 기재로 한 최선의 제형이 425 psi의 인장 강도, 81 pli의 다이 C 인열 강도 및 1380 %의 신도를 갖고 있음을 나타낸다. 펄름 샘플 3 및 펄름 샘플 4로부터의 결과와 필적하며 어떤 성질에서는 더 우수하다. 이것은 고성능 실런트가 통상적인 폴리올에서도 제형될 수 있음을 명백히 나타낸다.

본 발명에 따른 예비중합체는, 프리미엄 저불포화도 폴리에테르 폴리올을 사용할 필요 없이 고성능 실런트로서 사용하기에 적절한 수분 경화된 탄성체를 제조할 수 있는 새로운 제형 개념을 제시한다. 새로운 제형 개념은 필적하는 탄성체 성질을 달성하는데 비용 효율적인 방식이고, 많은 경우에 프리미엄 저불포화도 폴리올을 기재로 한 제형으로부터 얻어지는 성질보다 뛰어나다. 본 발명에 따른 예비중합체는 매력적인 점도 범위를 갖고, 그래서 고성능 수분 경화된 실런트 탄성체로의 전구체로서 예비중합체 조성물에서 배합자에게 더 많은 선택권을 제공한다. 본 발명의 예비중합체는, 이들에 한정되지 않지만 코팅, 펄름 및 접착제를 포함하여 더 넓은 범위의 수분 경화된 탄성체 응용에서 이용될 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

A) i) 40 내지 100 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

ii) 임의로 55 중량% 이하의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

iii) 임의로 2 중량% 이하의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 0 내지 5 중량%의, 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보다이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 중, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 중의 3- 또는 높은 관능기수의 올리고머로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 성분

으로 필수적으로 구성되고, 상기 이소시아네이트 성분 i 내지 iv의 중량이 기본 이소시아네이트 조성물 A의 100% 이하로 첨가되고, 기본 이소시아네이트 조성물의 수 평균 이소시아네이트기 관능기수가 2.00 내지 2.03인, 기본 이소시아네이트 조성물;

B) i) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 중의 농도, 및 22 내지 40 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 60 내지 90중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 다음,

ii) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.04 meq/g 이상의 말단 불포화 중의 농도, 및 5 내지 25 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 10 내지 25중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 트리올 또는 테트롤, 및

iii) 500 내지 1200 미만의 수 평균 히드록실 당량, 0.015 meq/g 이상의 말 단 불포화 중의 농도 및 0 내지 10 %의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 5 내지 15 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 다음

로 필수적으로 구성되고, 상기 폴리에테르 폴리올 성분 i 내지 iii의 중량이 상기 폴리올 조합 B의 100 % 이하로 첨가되는 폴리에테르 폴리올의 조합; 및

C) 임의로, 전체 예비중합체 조성물의 15 중량% 미만의 양으로 불활성 및 실질적으로 비-휘발성 희석제

의 반응 생성물을 포함하고, 상기 우레탄 예비중합체 조성물은 추가적으로 25℃에서 액체이고, 5 내지 12%의 자유 이소시아네이트(-NCO)기의 최종 농도 및 25℃에서 15,000 cps 미만의 점도를 가짐을 특징으로 하는, 수분 경화성 1-성분 실런트 전구체로서 사용하기에 적합한 우레탄 예비중합체 조성물.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 기본 이소시아네이트 조성물 A의 성분(iv)가 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보다이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 중 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 계열의 3- 또는

높은 관능기수의 올리고머로 구성된 군에서 선택되는 총 0.1 내지 5중량%의 하나 이상의 성분을 포함하는 것인, 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 하나 이상의 불활성 희석제를 함유하고, 존재하는 모든 불활성 희석제가 총 예비중합체 조성물 A+B+C의 1 내지 14 중량%를 차지하며, 상기 존재하는 모든 불활성 희석제가 각각 1 대기압에서 150℃를 초과하는 비점을 갖는 것인, 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 25℃에서 30일 이상 보관시 투명하고 고형물 없이 유지되고, 25℃에서 측정된 예비중합체의 점도가 25℃에서 30일간 보관한 후에도 15,000 cps미만으로 유지되는 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 존재하는 불활성 희석제가 프로필렌 카르보네이트를 포함하는 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 6.

제3항에 있어서, 25℃에서 30일간 보관 후에 25℃에서 측정된 점도가 10,000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 7.

제5항에 있어서, 25℃에서 30일간 보관 후에 25℃에서 측정된 점도가 5000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 8.

제6항에 있어서, 25℃에서 30일간 보관 후에 25℃에서 측정된 점도가 4000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 9.

제7항에 있어서, 25℃에서 30일간 보관 후에 25℃에서 측정된 점도가 3000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 10.

제8항에 있어서, 25℃에서 30일 보관 후에 25℃에서 측정된 점도가 2500 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 11.

제1항에 있어서, 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 알콕시화 촉매를 사용함으로써 폴리에테르 폴리올 B의 조합에서 모든 폴리에테르 폴리올이 합성되는, 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 12.

제1항에 있어서, 단독 알콕시화 촉매로서 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 성분을 사용함으로써 폴리에테르 폴리올 B의 조합에서 모든 폴리에테르 폴리올이 합성되는, 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 13.

제1항에 있어서, 단독 알콕시화 촉매로서 수산화칼륨을 사용함으로써 폴리에테르 폴리올 B의 조합에서 모든 폴리에테르 폴리올이 합성되는, 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 14.

제12항에 있어서, 자유 이소시아네이트(-NCO)기가 8 내지 10 중량%인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 15.

제1항에 있어서, 폴리올 B-ii가 공결 트리올인 우레탄 예비중합체 조성물.

### 청구항 16.

A) i) 50 내지 99 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

ii) 0.01 내지 50 중량%의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

iii) 임의로 2 중량% 이하의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 1 내지 3 중량%의, 2.0 이상의 관능성을 가진 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보다이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 중, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 중의 3- 또는 높은 관능기수의 올리고머로 구성



편 군에서 선택되는 하나 이상의 성분

으로 필수적으로 구성되고, 상기 이소시아네이트 성분 i 내지 iv의 중량이 기본 이소시아네이트 조성물 A의 100% 이하로 첨가되고, 기본 이소시아네이트 조성물의 수 평균 이소시아네이트기 관능기수가 2.00 내지 약 2.03인, 기본 이소시아네이트 조성물;

B) i) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 22 내지 40 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 70 내지 85 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 디올,

ii) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.04 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 5 내지 25 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 15 내지 20 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 디올, 및

iii) 500 내지 1200 미만의 수 평균 히드록실 당량, 0.015 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도 및 0 내지 10 %의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 8 내지 12 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공칭 디올

로 필수적으로 구성되고, 폴리에테르 폴리올 성분 i 내지 iii의 중량이 폴리올 조합 B의 100 % 이하로 첨가되는 폴리 에테르 폴리올의 조합; 및

C) 전체 예비중합체 조성물 [A+B+C]의 15 중량% 미만의 양의 불활성 및 실질적으로 비-휘발성 희석제

의 반응 생성물을 포함하고, 상기 우레탄 예비중합체 조성물은 추가적으로 25℃에서 액체이고, 7 내지 11%의 자유 이소시아네이트(-NCO)기의 최종 농도 및 25℃에서 30일간 보관 후에 25℃에서 10,000 cps 미만의 점도를 가짐을 더욱 특징으로 하는, 수분 경화성 1-성분 실린트 전구체로서 사용하기에 적합한 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 17.

제16항에 있어서, 폴리올 성분 B-i)가 1500 초과 2500 미만의 수 평균 히드록실 당량을 갖고 25 중량% 초과 35 중량% 미만의 옥시에틸렌 함량을 갖는 것인 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 18.

제16항에 있어서, 폴리올 성분 B-iii)이 800 초과 1100 미만의 수 평균 히드록실 당량을 갖는 것인 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 19.

제1항의 우레탄 예비중합체의 말단 이소시아네이트 기와, 하나 이상의 가수분해가능한 알콕시실란 기를 포함하는 이소시아네이트 반응성 유기실란 화합물과의 반응으로부터 유도된 1-성분 수분 경화성 실린트 전구체.

#### 청구항 20.

제2항에 있어서, 하나 이상의 불활성 희석제를 함유하고, 존재하는 모든 불활성 희석제가 총 예비중합체 조성물 A+B+C의 1 내지 14 중량%를 차지하고, 상기 존재하는 모든 불활성 희석제가 각각 1 대기압에서 150℃를 초과하는 비점을 갖는 것인, 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 21.

제2항에 있어서, 불활성 희석제가 프로필렌 카르보네이트를 포함하는 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 22.

제2항에 있어서, 25℃에서 30일 이상 보관시 투명하고 고형물 없이 유지되고, 25℃에서 측정된 예비중합체의 점도가 25℃에서 30일간 보관한 후에도 10,000 cps미만으로 유지되는 액체 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 23.

제22항에 있어서, 자유 이소시아네이트(-NCO)기 농도가 8 내지 10 중량%인 우레탄 예비중합체 조성물.

#### 청구항 24.

제23항에 있어서, 폴리올 성분 B-ii)가 공칭 트리올인 우레탄 예비중합체 조성물.